

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-25196

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月6日

(51)Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 D 301/26

303/08

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平2-19803
 (22)出願日 平成2年(1990)1月29日
 (65)公開番号 特開平3-223267
 (43)公開日 平成3年(1991)10月2日

(71)出願人 999999999
 ダイソー株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
 (72)発明者 大須賀 正就
 大阪府豊中市東泉丘2-5-1 桃山台ハイツ406
 (72)発明者 中田 哲也
 兵庫県尼崎市大島2丁目35-2
 (72)発明者 武田 静雄
 愛媛県松山市高岡町783-50
 (72)発明者 山本 良一
 兵庫県宝塚市伊子志3丁目14番28-112号
 (72)発明者 畑 彰
 兵庫県尼崎市常吉字三百田1-5
 (74)代理人 弁理士 門多 透

審査官 松浦 新司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エピクロルヒドリンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は1,3-ジクロロ-2-プロパノールの1モル当量と1～1.2モル当量のアルカリ分を含有するアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液を用いて脱塩化水素反応によりエピクロルヒドリンを製造するに際し、予め上記ジクロロプロパノールに0.05～0.4モル当量のアルカリ分を10～40℃で混合して一部脱塩化水素させた後、1.15～0.7モル当量のアルカリ分と共に反応蒸留塔に連続的に供給して残部を脱塩化水素させ、生成したエピクロルヒドリンを水蒸気によりストリップングして塔頂から抜き出すことを特徴とするエピクロルヒドリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は

1,3-ジクロロ-2-プロパノールをアルカリを用いて脱塩化水素してエピクロルヒドリンを製造する方法に関するものである。

【従来の技術】

エピクロルヒドリンはエポキシ樹脂や合成ゴムの原料、塩素化ゴムの安定剤、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリセリン及びその誘導体、アミン付加物その他の中間体あるいは出発物質として多量に使用されている。

エピクロルヒドリンは、従来塩化アリルと塩素水との反応によって得られる2,3-ジクロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロ-2-プロパノールの混合物である3～6重量％程度の低濃度水溶液を水酸化カルシウムのようなアルカリの懸濁液とを混合し、欄段式反応蒸留塔に供給して、脱塩化水素しつつ水蒸気でストリップングさ

塩化水素させることができる。粗製品はしばしば塩化水素を含有しているため、中和のためのアルカリが必要である。この場合は予備反応に際して、上記のアルカリ分と中和に要するアルカリ分の合計量を供給すればよい。このように塩化水素を含有するジクロロプロパノールを用いる場合でも、本発明による予備反応を実施すれば反応蒸留塔の原料フィード口においては、塩化水素濃度を実質的にゼロにすることができ、塔内での中和反応と脱塩化水素反応の非定常化の防止、酸の存在による塔の腐食の防止等に効果がある。

予備反応したジクロロプロパノールは、所定の流量で反応蒸留塔に供給する。予備反応に用いた分の残りのアルカリ分は上記ジクロロプロパノールと塔へのフィード口の直前で混合して1つのフィード口から供給してもよいが、予備反応におけるジクロロプロパノールの転化率を厳密に制御し、混合物の組成を一定にして、反応蒸留塔内の反応を速やかに安定化させて定常状態を保持するためには、塔の同じ段に設けた別のフィード口から供給するのが望ましい。あるいはこのアルカリ分は分縮器の凝縮液と混合して供給してもよい。予備反応で生成したエピクロルヒドリンは塔に供給されると、容易に気相に移行し、液相中のジクロロプロパノールの濃度は、予備反応を行わなかったときと比較して低くなるのでその分溶解度起因する反応速度の見掛けの低下は押えられる。さらに予備反応によってジクロロプロパノールの転化率を予め上げておくことにより、塔内の滞留時間を短くすることができ、塔の段数を少なくすることも可能となる。塔内でのアルカリ濃度もその分低くできることも相俟って副生物の生成を軽減してエピクロルヒドリンの選択率を高くすることができる。また工業的生産に際しては塔の高さを低くすることができるから、架構その他の付帯設備も含めてプラントコストの低減に効果がある。このような効果を得るために、予備反応に際しては、ジクロロプロパノールとアルカリ分のモル当量比及び温度が重要である。ジクロロプロパノールの1モル当量に対して、アルカリ分が0.05モル当量未満の場合は殆ど改善効果が得られず、予備反応を行わず直ちに塔へ供給して反

転化率

$$= \left[1 - \frac{\text{留出液中のジクロロプロパノールのモル数}}{\text{供給液中のジクロロプロパノールのモル数}} \right] \times 100$$

選択率

$$= \frac{(\text{留出エピクロルヒドリンのモル数}) \times 100}{(\text{供給ジクロロプロパノールのモル数}) \times \text{転化率}} \times 100$$

応させた場合と同等である。またアルカリ分が0.3モル当量を超える場合はジクロロプロパノールの転化率が高くなると共に副生物の生成量が増えることによりエピクロルヒドリンの選択率が低下してエピクロルヒドリンの損失が無視できなくなり、予備反応の効果が得られず無意味である。予備反応の温度が40℃を超える場合はやはり生成したエピクロルヒドリンの加水分解による消費及び生成した塩との付加反応による消費が促進され、全反応終了後のエピクロルヒドリンの選択率が低下してしまう。予備反応の温度が10℃未満の場合は反応速度の低下、ジクロロプロパノールのアルカリ水中への溶解度の低下により実用的な時間で予備反応が完結し難く、場合によっては塔へのフィード組成が不安定になる等の弊害が生じ、好ましくない。

本発明方法に使用される予備反応のための装置としては攪拌槽型反応器や管型反応器が挙げられる。後者の場合には反応器の一部を環状にして反応混合物が循環できるようにし、ポンプで液を循環して混合効果を高めることができる。循環路中に静的ミキサーを挿入してさらに混合効果を高めることもできる。また予備反応は連続式で行ってもよいし、回分式で行ってもよい。

本発明方法に使用される反応蒸留塔としては、充填塔、多孔板塔、ダウンカマー付多孔板塔等が挙げられるが、就中ダウンカマーを有する多孔板塔が最適である。例えば塔の最上段に還流液のフィード口、最上段より4～6段下方の段に原料ジクロロプロパノールとアルカリ分のためのフィード口、最下段の下に水蒸気吹込みノズルを設けたものが用いられる。

ジクロロプロパノールの転化率、エピクロルヒドリンの選択率共に90%以上得たいときは、理論段数は、本発明の予備反応を実施しない場合、通常13～17段が必要であるが、本発明方法によれば10～11段で十分である。

【実施例】

以下実施例により本発明のエピクロルヒドリンの製造方法をより具体的に説明する。なお例中組成%はいずれも重量単位であり、

である。

反応蒸留塔は、一層のみの塔（粗製）が容易であるように製作した。塔の径は長さ10mmのタウ（タウ）付蒸気板（間隔15mm）を設ける粗製工程の両端（塔の両端）の10mmの粗製間隔を1つのタウとして所要段数にして、塔の段数増減ができるようになり、粗製工程の時間隔15mmである。原料及びアルカリ分のタウ（タウ）1から塔の出口（塔の最上段の右側）に水蒸気吹込みノズルを設けた。塔頂出口（塔の熱面積0.3m²）の蒸気式凝縮器を経て熱面積0.3m²の蒸気式全凝器に接続されている。分縮器の凝縮液は原料（タウ）と同じ塔の全凝器の凝縮液は分液槽に入るように配管されている。分液槽の上面（水性層）は塔最上段に連通するように配管されており、下面（油層）は塔頂出口液槽に入るようになっている。塔底からは液面調節により液面を一定に保ちながら液が排出され、排出液分液槽に入るように配管されている。全凝器出口及び分液槽上部は真空ポンプに接続し、塔の操作圧力を調整するようとした。

実施例1

予備反応

水5.9kg及び水酸化カルシウムの含有率を含有する懸濁液10kgを、予め予め約40℃に予熱後、フラスコ付鉄製で容量400mlの攪拌機に仕込み、混合液を40℃で約6時間予備反応を行った後、直ちに冷却し、10℃を超えない温度に保った。予備反応率は33.9%であった。

反応蒸留

予備反応後の液を、上記攪拌機の底部出口から、攪拌しながら2.54kg/hで抽出し、上記と同濃度のアルカリ懸濁液4.80kg/hと共に、上記反応蒸留塔に供給した。この反応蒸留塔は段数24段とし、水蒸気吹込みノズルから水蒸気1.7kg/hを吹込み、塔頂圧力500mmHg、塔頂温度86℃、塔底温度99℃、分縮器温度82℃で8時間運転して塔を安定化させた。分縮率は塔頂留出物に対して4.0%であった。塔の安定化後、全凝器の凝縮液から分縮された油層をサンプリングし、ガスクロマトクロマトグラフ法で分析したところ、2,3-ジクロロ-1-プロパノールの転化率98.0%、エピクロロヒドリンの選択率98.5%、油層中の2,3-ジクロロ-1-プロパノールの含有量は3.9%であった。

実施例2

予備反応

2,3-ジクロロ-1-プロパノール58.5%、1,3-ジクロロ-2-プロパノール4.4%、水26.9%、塩化水素10.2%の混合物17.6kgと水酸化カルシウム10%を含有する懸濁液31.0kgを用いて実施例1と同様にして60分間予備反応させた。予備反応率は4.0%であった。

比較例

実施例1と同様に、予備反応を施した液（油層）を、上記と同濃度のアルカリ懸濁液4.80kgと共に、実施例1を用いたのと同反応蒸留塔に供給し、水蒸気吹込みノズルから水蒸気1.7kg/hを吹込み、塔頂圧力500mmHg、塔頂温度86℃、塔底温度99℃、分縮器温度82℃で8時間運転して塔を安定化させた。分縮率は塔頂留出物に対して4.0%であった。塔の安定化後、全凝器の凝縮液から分縮された油層をサンプリングし、ガスクロマトクロマトグラフ法で分析したところ、2,3-ジクロロ-1-プロパノールの転化率98.0%、エピクロロヒドリンの選択率98.5%、油層中の2,3-ジクロロ-1-プロパノールの含有量は3.9%であった。

比較例

実施例1において、予備反応を行わず、2,3-ジクロロ-1-プロパノール、水及び水酸化カルシウムの懸濁液を、上記反応蒸留塔に直接供給し、実施例1と同様に脱塩化水素反応を行った。2,3-ジクロロ-1-プロパノールの転化率は96.1%、エピクロロヒドリンの選択率は94.5%、油層中の2,3-ジクロロ-1-プロパノールの含有率は1.1%であった。

以上の実施例、比較例より、予備反応を行う、とにより、2,3-ジクロロ-1-プロパノールの転化率と特にエピクロロヒドリンの選択率が改善される、と明らかである。

（発明の効果）

本発明の方法により予め2,3-ジクロロ-1-プロパノールを過少のアルカリ分と低温で予備反応させた後、反応蒸留塔に供給することにより、不要な副反応を最小限に抑えることができる。その分、塔へ供給すべきアルカリ分を少なくすることができ、塔内のアルカリ濃度を全体として低くでき、エピクロロヒドリンの加水分解を軽減できる。これらはいずれもジクロロプロパノールの転化率を高くしつつ、エピクロロヒドリンの選択率を向上させるのに効果がある。本発明法は高濃度のジクロロプロパノールを用いる場合、特に2,3-ジクロロ-1-プロパノールの見掛けの反応速度の低下が著しいので、その低下を補う方法として有効である。また2,3-ジクロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロ-2-プロパノールとの混合物を用いる場合、後者の反応速度の方が大きいので、予備反応を行うことにより後者が先に消費され、塔に供給されるときは前者の含量が相対的に多くなるので、塔内では前者に最適又はそれに近い操作条件を選択することができ、反応制御が容易になる。さらに反応が進んだ分だけ塔の段数を少なくすることができ、全量塔内で反応させた場合よりも副生物を低減できるため缶出液中の有機物含量も少なくすることができる等工業的に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 亘

兵庫県神戸市灘区篠原本町5丁目4-24

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLEE COPYRIGHT 2008 ACT on ITN

AN 1992:42210 CAPLEE

DN 116:42210

TI Manufacture of epichlorohydrin

IN Otsuga, Masanari; Nakada, Tetsuya; Takeda, Shinzo; Yamamoto, Eyoichi; Hata, Akira; Tanaka, Wataru

PA Daiichi Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03223267	A	19911002	JP 1990 19803	19900129
	JP 06025196	B	19940406		
PRAI	JP 1990 19803		19900129		
AB	In the manufacture of epichlorohydrin (I) by dehydrochlorination of 1 mol $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{OH}$ (II) and/or $(\text{ClCH}_2)_2\text{CHOH}$ with an aqueous solution or dispersion of 1-1.2 mol alkali, the yield is increased by pretreating part of the dichloropropanol with 0.05-0.4 mol alkali at 10-40°, continuously feeding the remainder of the dichloropropanol with 0.7-1.15 mol alkali to a reactor-distillation column to complete the reaction, stripping I with steam, and removing I from the column head. II was pretreated with a 5% aqueous dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 40° in a stirred tank for 23% conversion, and the reaction mixture was fed with the aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersion to a 24-plate reactor-distillation column (top 86°, bottom 99°, partial condenser 82°) with introduction of steam to give 98.0% conversion of II with 98.5% selectivity to I, vs. 96.1 and 97.5, resp., without the pretreatment.				

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1991-335124 [46] WPIDS
 DNC C1991-144568 [21]
 TI Epichlorohydrin production for epoxy* resin raw material - by
 de-hydro-chlorinating using e.g. alkali solution of 2,3-di:chloro-1- and/or
 1,3-di:chloro-2-propanol and alkali for synthetic rubber
 DC A18; A41; E13
 IN HATA A; NAKADA T; OSUGA M; TAKEDA S; TANAKA W; YAMAMOTO R
 PA (OSAS-C) DAISO CO LTD
 CYC 1
 PI JP 03223267 A 19911002 (199146)* JA <--
 JP 06025196 B2 19940406 (199417) JA 5
 ADT **JP 03223267 A** JP 1990-19803 19900129; JP 06025196 B2 JP
 1990-19803 19900129
 FDT JP 06025196 B2 Based on JP 03223267 A
 PRAI JP 1990-19803 19900129
 IC ICM C07D301-26
 IPCR C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]
 AB JP 03223267 A UPAB: 20050502
 Epichlorohydrin is produced by dehydrochlorination reaction, using aqueous
 alkali solution or alkali suspension containing 2,3-dichloro-1- and/or
 1,3-dichloro-2- propanol of 1 mol. equivalent and alkali of 1-1.2 equivalent
 Alkali of 0.05-0.4 mol. equivalent is mixed previously with dichloropropanol
 for partial dehydrochlorination. Mixture and alkali of 1.15-0.7 mol. equivalent
 are supplied continuously in reaction distilling column to apply
 dehydrochlorination to residue. Stripping is applied to grown
 epichlorohydrin, using water vapour. Epichlorohydrin is removed from
 column.
 USE/ADVANTAGE - Produces epichlorohydrin used in epoxy resin or
 synthetic rubber raw materials, stabiliser for chlorinated rubber,
 intermediate or starting substance for glycidyl ethers, glycidyl esters,
 glycerine or its derivative, or amine additive. Minimises side reaction.
 Result reduces alkali supplied to column, reducing alkali concentration in
 column. Result increases conversion ratio of dichloropropanol and improves
 selectivity of epichlorohydrin. @(5pp Dwg.No.0/0)
 MC CPI: A01-E07; A08-A01A; E07-A03A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223267

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

C07D303/08

C07D301/26

(21)Application number : 02-019803

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1990

(72)Inventor : OSUGA MASANARI
NAKADA TETSUYA
TAKEDA SHIZUO
YAMAMOTO RYOICHI
HATA AKIRA
TANAKA WATARU

(54) PREPARATION OF EPICHLOROHYDRIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare epichlorohydrin in high conversion and yield by preliminarily reacting dichloropropanol with an alkali, feeding the preliminary reaction product into a reaction distillation tower and subsequently subjecting the product to the remaining dehydrochlorination reaction in the tower.

CONSTITUTION: 2,3-Dichloro-1-propanol and/or 1,3-dichloro-2-propanol is preliminarily treated with an aqueous solution or suspension containing 0.05-0.4 molar equivalent of an alkali (e.g. CaOH) at 10-40°C. The preliminarily treated product is continuously fed into a reaction distillation tower together with 1.15-0.7mol equivalent of an alkali for the remaining dehydrochlorination reaction to provide the objective compound. The epichlorohydrin is useful as a raw material for epoxy resins or synthetic rubbers, as a stabilizer for chlorinated rubbers, or as an intermediate or starting substance for glycidyl ethers, amine adducts or others.